

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520110153682

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

含季磷金属苯的合成及反应性研究

Synthesis and Reactivity of Metallabenzenes Containing
PPh₃ Substituents

韩 飞 飞

指导教师姓名: 夏 海 平 教授

张 弘 副教授

何 旭 敏 教授

专 业 名 称: 有 机 化 学

论文提交日期: 2014 年 09 月

论文答辩时间: 2014 年 09 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 09 月



**Synthesis and Reactivity of Metallabenzenes Containing PPh_3
Substituents**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy**

By

Feifei Han

Supervised by

Prof. Haiping Xia

Asso. Prof. Hong Zhang

Prof. Xumin He

Department of Chemistry

Xiamen University

September, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()
课题(组)的研究成果,获得()课题(组)
经费或实验室的资助,在()实验室完成。

(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,
未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	III
-----------	-----

第一章 绪论

1.1 过渡金属杂芳香化合物简介.....	2
-----------------------	---

1.1.1 单环金属杂芳香化合物.....	2
-----------------------	---

1.1.1.1 金属苯.....	2
------------------	---

1.1.1.2 金属呋喃.....	6
-------------------	---

1.1.1.3 金属苯酚.....	8
-------------------	---

1.1.1.4 金属苯炔.....	10
-------------------	----

1.1.2 稠环金属杂芳香化合物.....	12
-----------------------	----

1.2 过渡金属杂芳香化合物反应性简介.....	18
--------------------------	----

1.2.1 金属苯的反应性.....	18
--------------------	----

1.2.1.1 芳香亲电取代反应.....	18
-----------------------	----

1.2.1.2 芳香亲核取代反应.....	20
-----------------------	----

1.2.1.3 与过渡金属 η^6 -配位反应.....	23
-----------------------------------	----

1.2.1.4 环加成反应.....	24
--------------------	----

1.2.1.5 亲核加成反应.....	25
---------------------	----

1.2.1.6 金属中心的配体反应.....	25
------------------------	----

1.2.1.7 金属碳键的切断反应.....	27
------------------------	----

1.2.2 金属苯炔的反应性.....	28
---------------------	----

1.2.2.1 芳香亲电取代反应.....	28
-----------------------	----

1.2.2.2 金属中心的配体反应.....	29
------------------------	----

1.2.2.3 金属碳键的切断反应.....	30
------------------------	----

1.2.2.4 亲核加成反应.....	30
---------------------	----

1.2.2.5 开环反应.....	31
-------------------	----

1.3 本论文的选题依据和研究内容.....	31
------------------------	----

1.4 参考文献.....	33
---------------	----

第二章 *m*-单季磷钼苯酚的合成及其反应性研究

2.1 前言.....	43
2.2 结果与讨论.....	44
2.2.1 <i>m</i> -单季磷钼苯酚的合成.....	44
2.2.2 <i>m</i> -单季磷钼苯酚与异氰酸酯的反应性研究.....	49
2.2.3 <i>m</i> -单季磷钼苯酚与其他不饱和有机物的反应性研究.....	67
2.3 小结.....	81
2.4 实验部分.....	82
2.5 参考文献.....	93

第三章 经由钼杂环戊烯合成单季磷钼苯及其他共轭杂环化合物

3.1 前言.....	97
3.2 结果与讨论.....	98
3.2.1 钼杂环戊烯化合物的合成.....	98
3.2.2 钼杂环戊烯化合物的热稳定性研究.....	100
3.2.3 钼杂环戊烯化合物的其他反应性研究.....	118
3.3 小结.....	130
3.4 实验部分.....	131
3.5 参考文献.....	141

第四章 双季磷钼苯与炔基金属试剂的反应性研究

4.1 前言.....	148
4.2 结果与讨论.....	149
4.2.1 双季磷钼苯与炔基银的反应性研究.....	149
4.2.2 双季磷钼苯与炔基亚铜的反应性研究.....	154
4.2.3 双季磷钼苯与氯化亚铜的反应性研究.....	162
4.3 小结.....	166

4.4 实验部分.....	167
4.5 参考文献.....	172

第五章 碘促进的双季磷金属苯与 2-氨基吡啶的反应性研究

5.1 前言.....	178
5.2 结果与讨论.....	179
5.2.1 碘促进的双季磷钉苯与2-氨基吡啶的反应性研究.....	179
5.2.2 碘促进的双季磷钼苯与2-氨基吡啶的反应性研究.....	192
5.2.3 钼苯炔与异氰试剂的反应性研究.....	200
5.3 小结.....	211
5.4 实验部分.....	212
5.5 参考文献.....	221

第六章 论文的创新性和展望

6.1 论文的创新性.....	225
6.2 工作展望.....	227

附录.....	229
---------	-----

致谢.....	233
---------	-----

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
 Chapter 1 Introduction	
1.1 Transition Metal-Containing Metallaaromatics	2
1.1.1 Monocyclic Metallaaromatics.....	2
1.1.1.1 Metallabenzenes.....	2
1.1.1.2 Metallafurans.....	6
1.1.1.3 Metallaphenols.....	8
1.1.1.4 Metallabenzynes.....	10
1.1.2 Fused Metallaaromatics.....	12
1.2 Reactivity of Transition Metal-Containing Metallaaromatics	18
1.2.1 Reactivity of Metallabenzenes.....	18
1.2.1.1 Electrophilic Aromatic Substitution Reactions.....	18
1.2.1.2 Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions.....	20
1.2.1.3 Formation of η^6 -Metallabenzene Complexes.....	23
1.2.1.4 Cycloaddition Reactions.....	24
1.2.1.5 Nucleophilic Addition Reactions.....	25
1.2.1.6 Ligand Substitution Reactions.....	25
1.2.1.7 Metal-Carbon Bond Breaking Reactions.....	27
1.2.2 Reactivity of Metallabenzynes.....	28
1.2.2.1 Electrophilic Aromatic Substitution Reactions.....	28
1.2.2.2 Ligand Substitution Reactions.....	29
1.2.2.3 Metal-Carbon Bond Breaking Reactions.....	30
1.2.2.4 Nucleophilic Addition Reactions.....	30
1.2.2.5 Ring Opening Reactions.....	31
1.3 Objectives and Contents of this Dissertation	31

1.4 References.	33
----------------------	----

Chapter 2 *m*-Osmaphenol: Synthesis and Reactivity Studies

2.1 Introduction.	43
2.2 Results and Discussion.	44
2.2.1 Synthesis of the <i>m</i> -Osmaphenol.	44
2.2.2 Reaction of the <i>m</i> -Osmaphenol with Isocyanate.	49
2.2.3 Reaction of the <i>m</i> -Osmaphenol with other Unsaturated Organics.	67
2.3 Conclusions.	81
2.4 Experimental Section.	82
2.5 References.	93

Chapter 3 Synthesis and Reactivity of an Osmacyclopentene

Complex : An approach for an Osmabenzene and other

Conjugated Osmacyclics Containing one PPh₃ Substituent

3.1 Introduction.	97
3.2 Results and Discussion.	98
3.2.1 Synthesis of an Osmacyclopentene.	98
3.2.2 Thermal Reactivity of the Osmacyclopentene.	100
3.2.3 Other Reactivities of the Osmacyclopentene.	118
3.3 Conclusions.	130
3.4 Experimental Section.	131
3.5 References.	141

Chapter 4 Synthesis and Characterization of Multisubstituted

Benzene Derivatives from Alkynyl Metal with the

Osmabenzene Containing two PPh₃ Substituents

4.1 Introduction.	148
------------------------	-----

4.2 Results and Discussion.	149
4.2.1 Reactions of the Osmabenzene with Alkynyl Silver.	149
4.2.2 Reactions of the Osmabenzene with Alkynyl Copper.	154
4.2.3 Reactions of the Osmabenzene with Copper Chloride.	162
4.3 Conclusions.	166
4.4 Experimental Section.	167
4.5 References.	172

Chapter 5 Iodine-Mediated Annulation of the Metallabenzenes Containing two PPh₃ Substituents with 2-Aminopyridine

5.1 Introduction.	178
5.2 Results and Discussion.	179
5.2.1 Reactions of the Ruthenabenzene with 2-Aminopyridine and Iodine.	179
5.2.2 Reactions of the Osmabenzene with 2-Aminopyridine and Iodine.	192
5.2.3 Reactions of the Osmabenzene with Isocyanates.	200
5.3 Conclusions.	211
5.4 Experimental Section.	212
5.5 References.	221

Chapter 6 Innovation and Future Work

6.1 Innovations.	225
6.2 Future Work.	227

Appendix.	229
------------------	-----

Acknowledgements.	233
--------------------------	-----

摘 要

过渡金属杂芳香化学是金属有机化学领域最具活力的研究领域之一,在合成方法研究和反应性探索方面都已取得了丰硕的研究成果。过渡金属杂芳香化学的早期研究主要集中在对金属杂芳香单环的合成与表征,近年来才逐渐拓展到对金属杂芳香单环的反应性研究及对金属杂芳香多环的合成和反应性探索。与传统芳香化学相比,过渡金属杂芳香化学仍具有很大的发展空间。本论文针对含季磷金属杂芳香体系开展了一系列相关研究,主要内容概括如下:

第一章针对本论文研究工作,简述了过渡金属杂芳香化合物的分类和研究现状,着重介绍了与本论文紧密相关的几种过渡金属杂芳香化合物的合成及反应性研究。此外,还阐明了本论文的选题依据和研究内容。

第二章合成了首例 *m*-金属苯酚(酚羟基在金属间位的钷苯酚),为金属杂芳香化学研究建立了新模型化合物。根据有机苯酚的化学性质,开展了对 *m*-钷苯酚的相关反应性探索。在研究发现了 *m*-钷苯酚能与含 $N=C$ 结构的底物发生[3+2]环加成反应,并藉此反应合成了包括钷苯并噁唑酮、钷苯并噁唑衍生物在内的多种新型金属杂稠环。

第三章合成了具有顺磁性的钷杂环戊烯化合物。通过对钷杂环戊烯的反应性研究,合成了多种新型钷杂环如钷杂配位联烯、钷杂环戊二烯、钷苯、钷呋喃等。利用配体取代反应将产物进一步转化为具有更高稳定性的共轭型钷杂环,进行了全面的结构表征。结合实验条件和产物结构分析,对该体系相关重要反应的机理进行了推测和分析。

第四章研究了双季磷钷苯与炔基金属试剂的反应,发现了金属苯的新反应性,成功实现了金属苯向有机苯的转化。在对反应机理的研究中,通过对中间体的捕捉,对金属试剂在这一转化过程中所起的作用进行分析。该研究不仅进一步丰富了金属苯的反应性研究,同时也为合成特殊官能团的有机芳烃提供新思路。

第五章研究了钷苯在碘试剂促进下与 2-氨基吡啶的反应,获得了钷杂五并环化合物。在对该化合物反应性研究中,合成了新型的金属杂七元环化合物(钷氮杂七元环)。为了进一步探究该反应的反应机理,采用了具有相似结构但稳定性更高的钷苯进行深入探索,并成功捕获了该反应的关键中间体——金属苯炔(钷苯

炔), 进一步明晰了反应机理。此外, 还研究了钺苯炔与含碳的亲核试剂——异氰类化合物的亲核加成反应, 获得了一系列金属苯环上含有氰基的钺苯。

第六章首先总结了本论文工作的创新性, 并对后续的工作进行了展望。

关键词: 钺, 钒, 季磷, 金属苯, 金属苯酚, 芳香性, 金属杂稠环

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

As new aromatic heterocycles, transition-metal-containing metallaaromatics is one of the most active research fields in chemistry. Significant progress has been made in synthesis and reactivity studies on metallaaromatics recently. Not only single ring metallaaromatics, but also polycyclic metallaaromatics has been developed quickly. Although considerable effort has been devoted to the study of metalla-aromatics, and these metal-containing analogues of classic organic aromatic compound have less frequently investigated. The biggest challenge in this field is the limited number of convenient and versatile synthetic methods to construct new stable metalla-aromatics. This dissertation consists of the following six chapters:

In chapter 1, the history and development of transition-metal-containing metallaaromatics are briefly reviewed. According to the main objective of this dissertation, the research progress of metallaaromatics compounds and their reactivities are also reviewed. In addition, the research objectives of this dissertation are presented.

In chapter 2, synthesis and reactivity of the first example of *m*-metallaphenol (*m*-osmaphenol) are described. Moreover, we also developed a facile method for synthesizing a series of stable metallabenzene complexes via formal [3+2] cycloaddition reactions of the *m*-osmaphenol.

In chapter 3, synthesis and characterization of a paramagnetic osmacyclopentene complex are presented. In addition, three conjugated osmacycles, including η^2 -allene-coordinated osmacycle, chloro-osmabenzene and osmafuran complexes could be isolated based on disproportionation reaction and oxidation reaction of this osmacyclopentene complex.

In chapter 4, we have established a convenient route for the preparation of multisubstituted benzene derivatives starting from the osmabenzene containing two PPh_3 substituents. The new metal-carbon bond breaking reaction of the metallabenzene was discovered. The isolation of the multisubstituted benzene

derivatives is interesting, because it demonstrates that the metallabenzenes can conversion into the benzenes.

In chapter 5, a new conjugated poly-metallacyclic complex was discovered by the reaction of the ruthenabenzene with 2-aminopyridine and iodine. And the acid-base reactivity study of this conjugated poly-metallacyclic complex lead to the new chemisty of ring expansion and contraction reaction. In addition, the reaction of the osmabenzene with 2-aminopyridine and iodine has also been studied. In this reaction the key intermediate (osmabenzyne) could be isolated. This finding allows us to expand the metallabenzene chemistry and open up new approach to poly-metallacyclic complex.

In chapter 6, the innovation of the dissertation is concluded and the prospect of this research is presented.

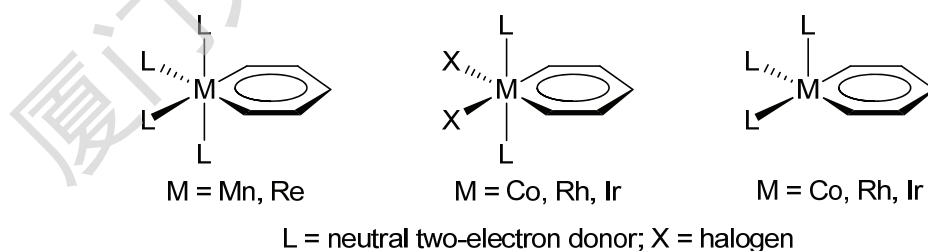
Keywords: Osmium; Ruthenium; Phosphonium; Metallabenzene; Aromaticity; Fused Metallacyclics; Synthetic Methods

第一章 绪论

自 1825 年苯分子被发现之后, 芳香族化合物 (尤其是芳香杂环化合物) 的相关研究及应用一直是学术界与产业界最为关注的领域之一。芳香杂环化合物大多是由碳原子与主族杂原子共同组成的具有芳香性的化合物, 如吡啶、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑等。而近年来, 以含配体的过渡金属作为杂原子构筑的芳香杂环化合物 (即过渡金属杂芳香化合物) 以其奇特的结构和性质日益受到广泛关注。与主族元素相比, 过渡金属的种类多、价态多、包含有 d 轨道和 f 轨道等特点, 使得过渡金属杂芳香化合物在分子结构设计和应用方面具有更为广阔的发展空间。

1979 年 Thorn 和 Hoffmann^[1]在“Hückel 分子轨道计算理论”基础上预言了三类过渡金属杂芳香环的存在 (如 Chart 1.1), 由此提出了过渡金属杂芳香 (metallaaromatic) 的新概念。他们在文章中预言了过渡金属杂苯 (简称金属苯) 六元环上的 4 个电子来自于五碳骨架上的 p 轨道, 另外 2 个电子来自于金属饱和的 d_{xz} 轨道, 因此该类结构符合 Hückel “芳香性” 定义中对于 $[4n+2]$ 个电子数的要求, 应该具有芳香性。这一理论预测三年之后即被 Roper 研究小组的首例过渡金属杂芳香化合物——“钺苯”的合成报道^[2]所验证。

Chart 1.1



在过去的三十多年中, 过渡金属杂芳香化合物的研究已取得了非常大的发展, Os、Ir、Ru、Re、Nb、Ta、Mo、W、Ni、Pt 等多种过渡金属被用于构筑过渡金属杂芳香环, 其中以 Os 原子为金属中心构筑的芳香杂环的种类和数目最多。迄今为止, 过渡金属杂芳香化学的蓬勃发展不仅体现在过渡金属原子的种类多样化上, 也体现在金属杂芳香环的类型多样化上, 比如金属苯、金属呋喃、金属苯

炔、金属吡啶炔、金属吡喃、金属硫杂苯等金属杂芳香单环均已被陆续报道，另外金属萘、金属萘炔、金属苯并呋喃、金属苯并噻唑、金属苯并噁唑、金属杂异喹啉、金属杂异喹啉炔等金属杂芳香稠环新物种也不断涌现。

以下，将结合本论文的研究内容，对过渡金属杂芳香化合物的结构和性质进行简要的介绍。同时，将过渡金属杂芳香化合物与传统有机芳香化合物进行类比，分析两者化学性质的相似及相异之处。

1.1 过渡金属杂芳香化合物简介

1.1.1 单环金属杂芳香化合物

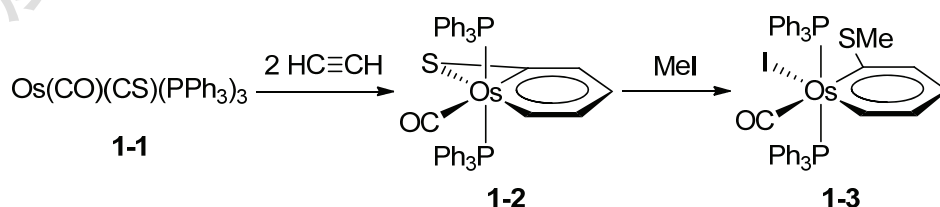
1.1.1.1 金属苯

金属苯是过渡金属杂苯的简称，是苯分子上的一个 CH 基团被一个含配体的过渡金属“取代”后，形成的类似过渡金属杂环己三烯结构的化合物。金属苯环的结构特征与苯相似，存在 π 电子离域现象，因而使得环内碳碳键长趋于平均化。与传统的含主族杂原子芳香化合物（如吡啶）不同，金属苯中过渡金属的 p 轨道参与配体的 σ 成键，过渡金属的 d(π) 轨道参与配体的 π 成键。

有关金属苯的合成方法有很多报道，下面就对金属苯的合成做简单介绍：

(1) 硫羰基配合物与两分子乙炔环化法^[2,3]：1982 年 Roper 等报道了首例金属苯^[2]，他们用硫羰基配合物 **1-1** 和两分子乙炔环化（Scheme 1.1）生成硫原子配位的钌苯 **1-2**，化合物 **1-2** 再与碘甲烷反应生成钌苯 **1-3**。

Scheme 1.1



(2) 以戊二烯衍生物为有机源的环化脱氢法：Bleeke 等在 1987 年报道了铱配合物 **1-4** 与戊二烯钾反应可以生成铱杂环己二烯 **1-5**（Scheme 1.2）^[4]。1989 年他们发现铱杂环己二烯 **1-5** 经两步脱氢能够生成金属铱苯 **1-6**^[5]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库